

SỬ DỤNG POLYPYROL LAI TẠP VỚI AXIT AMINO NAPHTALEN SUNFONIC NHƯ CHẤT ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI TRONG LỚP PHỦ EPOXY

Đến Tòa soạn 28-9-2007

TRINH ANH TRÚC, VŨ KẾ OÁNH, NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN, TÔ THỊ XUÂN HÀNG

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

The polypyrrol doped with amino naphthalene sulfonic acid was prepared by chemical oxidative method using ammonium persulphate (Ppy-ANSA). The polymer was dispersed in epoxy resin and the corrosion protection property of the coating for steel has been evaluated by open circuit potential measurements and EIS in presence of artificial defect in the 0,1 M NaCl. The morphologies of defect during aging time were investigated by SEM studies. The results show a anion release from the Ppy that results in an inhibition of the corrosion process taking place in the defect.

I - GIỚI THIỆU

Các lớp phủ hữu cơ vẫn được coi là phương tiện hữu hiệu để bảo vệ chống ăn mòn cho các cấu kiện kim loại. Để hạn chế ăn mòn, các lớp phủ hữu cơ luôn có chứa các pigment chống ăn mòn. Các muối crômat và oxit chì được đánh giá là pigment hữu hiệu nhất nhưng cũng được biết đến như một loại chất độc gây ung thư cho con người. Đã có nhiều công trình công bố sử dụng polyme dẫn như lớp phủ thân thiện môi trường, từ polyme dẫn tổng hợp điện hóa, tổng hợp hóa học [1 - 3] và với các hệ phủ khác nhau như polyuretan, epoxy [4] trên nền polyanilin hoặc polypyrrol [4, 5]. Ngoài ra, cũng đã có vài công trình nghiên cứu đề cập đến sử dụng polyme dẫn như một pigment trong sơn phủ. Các polyme dẫn đó được lai tạp với một số chất ức chế ăn mòn và khi màng có khuyết tật, xảy ra phản ứng ăn mòn, chính các hợp phần chất ức chế đó được giải phóng khỏi polyme, tái thụ động kim loại để sửa chữa hư hỏng [6, 7].

Bài báo này nhằm bước đầu khảo sát hiệu ứng của ion lai tạp mới: axit amino naphthalen sunfonic với polypyrrol và đưa một lượng nhỏ

vào màng sơn như một chất ức chế ăn mòn. Khả năng ức chế ăn mòn của chúng được đánh giá bằng phương pháp tổng trở điện hóa.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

Nền kim loại nghiên cứu là thép cacbon XC35, kích thước 15 x 10 x 0,2 cm.

Chất tạo màng là nhựa epoxy Epon 828 và chất đóng rắn polyamin, do hãng Ciba cung cấp.

Pyrol và axit 4-amino naphthalen sunfonic (ANSA) là loại tinh khiết của hãng Sigma-Aldrich.

Polypyrrol (Ppy) và polypyrrol lai tạp với ANSA (Ppy-ANSA) được tổng hợp bằng phương pháp hóa học với chất oxi hóa $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Lượng Ppy và Ppy-ANSA phân tán trong màng epoxy là 3%.

Chuẩn bị mẫu : Mẫu thép được làm sạch dầu mỡ bằng xà phòng, rửa sạch bằng nước cất, etanol, sấy khô, sau đó được mài bằng giấy ráp SiC đến độ mịn 400. Màng được tạo thành bằng

quay ly tâm trên máy Filmfuge 1110N (Sheen). Chiều dày màng sau khi khô là 20 μm .

2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp tổng trở: sử dụng hệ 3 điện cực, điện cực làm việc là tấm thép phủ màng sơn, điện cực so sánh là điện cực calomel, điện cực đối là lưới platin. Các phép đo được thực hiện trên máy Autolab PG30 (Hà Lan). Môi trường xâm thực là dung dịch NaCl 0,1 M. Mỗi phép đo được tiến hành trên 3 mẫu để khẳng định khả năng lặp lại.

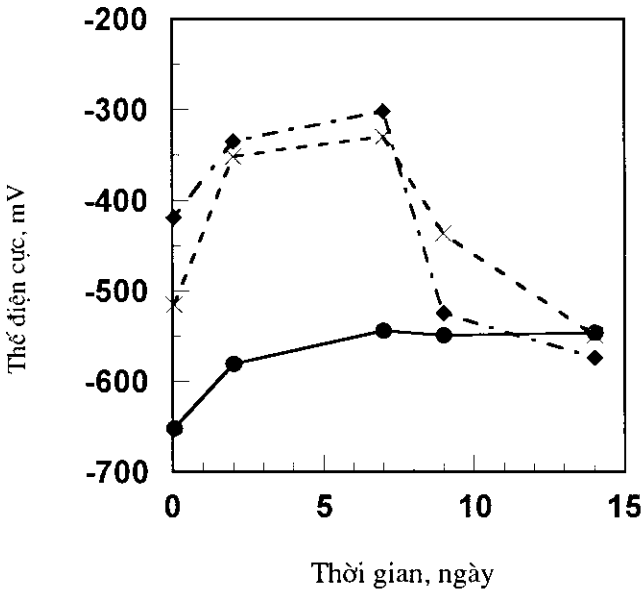
Khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho thép của lớp phủ epoxy có chứa Ppy và Ppy-ANSA theo dõi bằng phương pháp tổng trở điện hóa

được tiến hành với màng sơn có khuyết tật nhân tạo trong môi trường xâm thực NaCl 0,1M. Khuyết tật được tạo thành bằng cách khoan qua màng tới bề mặt kim loại, đường kính mũi khoan là 0,35 mm.

Phân tích SEM: ảnh SEM các mẫu thép phủ màng epoxy chứa Ppy và Ppy-ANSA được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét trên máy Zeol tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày biến thiên thế mạch hở của thép phủ màng epoxy có khuyết tật theo thời gian thử nghiệm trong dung dịch NaCl 0,1 M.



Hình 1: Biến thiên thế mạch hở của thép phủ màng epoxy (#), epoxy chứa 3% Ppy (◆), epoxy chứa 3% Ppy-ANSA (×) theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M

Khi thời gian thử nghiệm ngắn (2 ngày), thế mạch hở của cả 3 mẫu đều dịch chuyển về phía anốt, do sự hình thành lớp màng oxit trên bề mặt thép khi tiếp xúc với môi trường xâm thực. Tuy nhiên, đối với mẫu epoxy, sự dịch chuyển này không nhiều, thế mạch hở chỉ tăng nhẹ và giữ ổn định ở giá trị khoảng -600 mV đến -560 mV, gần với giá trị thế ăn mòn của thép trong môi trường NaCl 0,1 M.

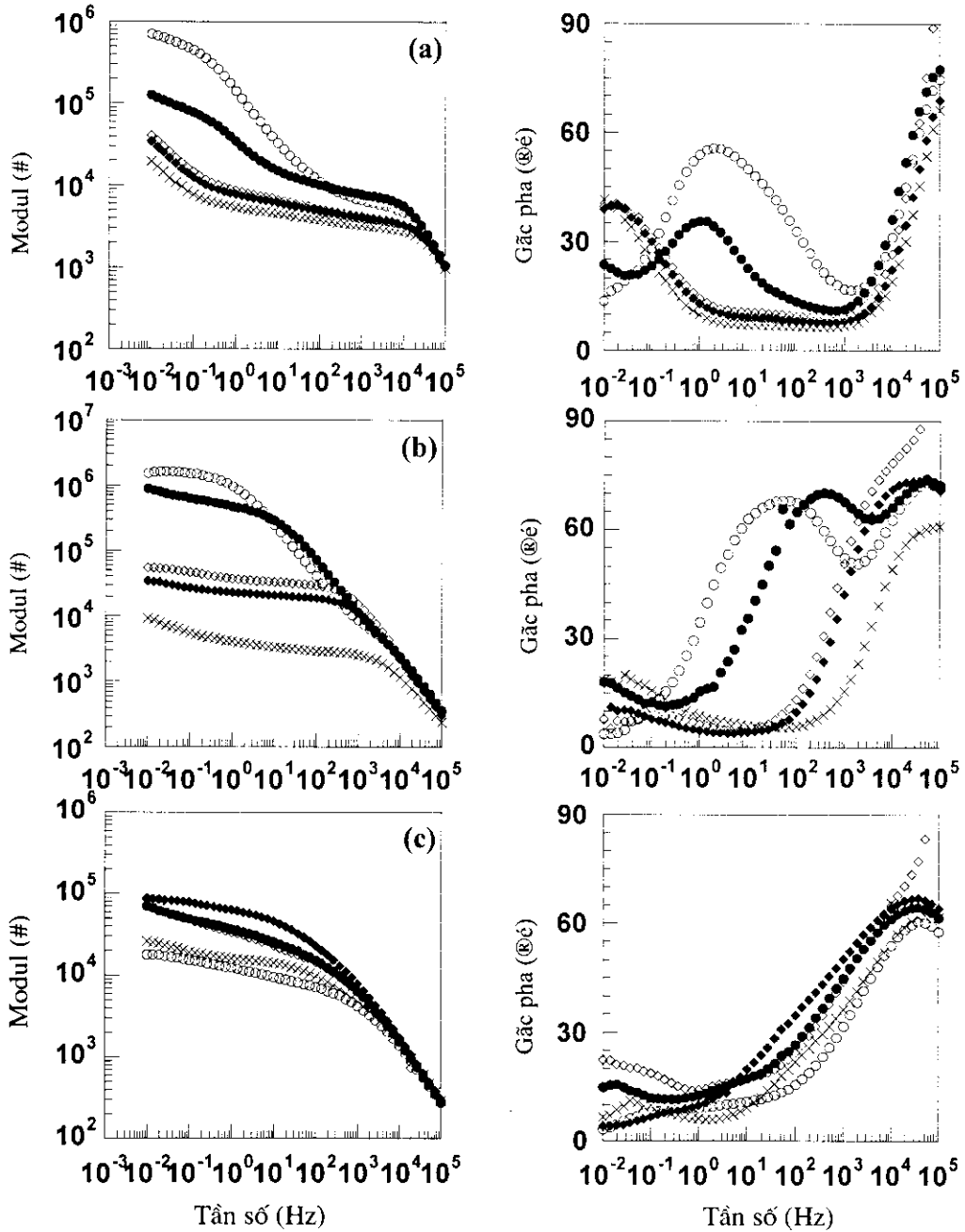
Khác với mẫu epoxy, màng epoxy chứa Ppy

và Ppy-ANSA có thế mạch hở dịch chuyển mạnh về vùng anốt và giữ ổn định ở khoảng -350 mV đến -320 mV. Sự ổn định này duy trì được 7 ngày và thế mạch hở tiếp tục giảm nhanh về vùng catốt, sau 14 ngày thử nghiệm đều đạt đến giá trị thế ăn mòn của thép.

Các kết quả đo thế mạch hở chứng tỏ sự có mặt của Ppy và Ppy-ANSA trong màng epoxy làm dịch chuyển thế ăn mòn của thép trần tại khuyết tật về vùng anốt, giữ cho thép khỏi bị ăn

mòn. Sự chuyển dịch của giá trị thể mạch hồ về vùng anốt với sự có mặt của Ppy và PPy-ANSA có thể giải thích do phản ứng khử của Ppy trong màng, đồng thời cung cấp điện tích và giữ cho kim loại ở trạng thái thụ động.

Tiếp theo, các phép đo tổng trở được tiến hành với màng có khuyết tật. Hình 2 trình bày phổ tổng trở dạng Bode của thép phủ màng epoxy, epoxy chứa Ppy và epoxy chứa Ppy-ANSA.



Hình 2: Phổ tổng trở của thép phủ màng epoxy (a), epoxy chứa Ppy (b) và epoxy chứa Ppy-ANSA (c) sau (o) 1 giờ, (*) 2 ngày, (◇) 7 ngày, (◆) 9 ngày và (×) 14 ngày thử nghiệm trong dung dịch NaCl 0,1 M

Đối với mẫu thép phủ epoxy, ban đầu giá trị của modul tổng trở tương đối cao, do sự hình thành sản phẩm ăn mòn bột kín khuyết tật. Tuy nhiên, lớp sản phẩm ăn mòn này xốp, lan nhanh, làm cho giá trị modul tổng trở giảm nhanh theo thời gian thử nghiệm. Thực tế chỉ sau 1 tuần thử nghiệm lớp gỉ màu vàng nâu đã lan rộng làm phồng rộp xung quanh khuyết tật.

Biến thiên tổng trở của màng epoxy chứa Ppy cũng tương tự như epoxy, giá trị modul tổng trở giảm liên tục theo thời gian ngâm mẫu.

Trong khi đó, mẫu epoxy với sự có mặt của PPy-ANSA có sự biến thiên trái ngược hẳn so với các mẫu khác. Ban đầu, giá trị modul tổng trở tương đối thấp, sau đó tăng liên tục, và sau 2 tuần thử nghiệm lại giảm.

Sự biến thiên khác biệt của modul tổng trở đối với mẫu chứa Ppy-ANSA có thể giải thích do vai trò của phân tử ANSA. Thời gian đầu giá trị thấp của modul tổng trở là do lớp màng thụ động tương đối mỏng. Tiếp đó, do phản ứng khử của Ppy cho phép cung cấp điện tích, làm hình thành lớp màng bảo vệ lấp kín các lỗ rỗng và làm giá trị tổng trở tăng. Phản ứng khử này cũng làm giải thoát các phân tử ANSA và có thể có hoạt động của các phân tử ANSA trên bề mặt thép. Tuy nhiên, khi thời gian thử nghiệm tăng, tổng trở lại suy giảm dần giống như các mẫu khác.

Như vậy, sự có mặt của ANSA đã có tác dụng làm ổn định lớp màng làm cải thiện tính chất bảo vệ của màng. Điều này được thể hiện

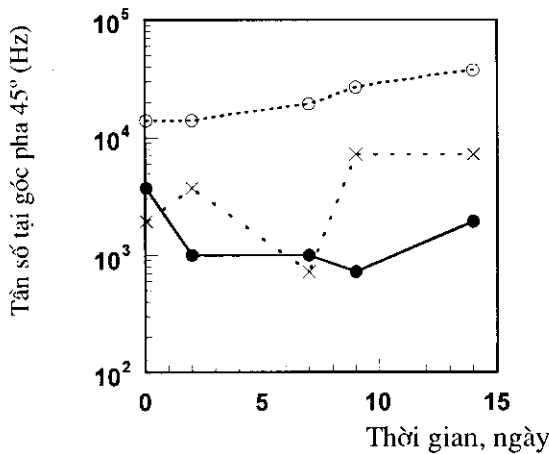
sự chuyển dịch mạnh giá trị thế điện cực về anốt và sự biến thiên đặc biệt của giá trị tổng trở theo thời gian thử nghiệm.

Theo các tài liệu đã công bố [8], sự dịch chuyển của góc pha 45° về vùng tần số cao đặc trưng cho sự gia tăng diện tích hoạt động điện hóa tức là diện tích bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường xâm thực. Tần số tại góc pha 45° lớn hơn 10^4 Hz tương ứng với diện tích hoạt động là 0,01 % và nhỏ hơn 10^2 Hz tương ứng với diện tích khoảng 0,0001% [9]. Theo tính toán, diện tích khuyết tật so với bề mặt khoảng 0,0034%. Trong trường hợp này, sự dịch chuyển của tần số đó có thể quy kết cho sự bong rộp của màng tại xung quanh khuyết tật.

Hình 3 trình bày biến thiên của tần số tại góc pha 45° theo thời gian thử nghiệm trong dung dịch NaCl 0,1 M.

Chỉ sau 1 giờ thử nghiệm, tần số tại góc pha 45° của mẫu epoxy đã có giá trị lớn hơn 10^4 Hz, chứng tỏ diện tích bề mặt thép bị ăn mòn đã lớn hơn diện tích khuyết tật, màng đã bị bong rộp theo thời gian thử nghiệm.

Mẫu epoxy có chứa Ppy có sự thăng giáng và ổn định sau 9 ngày thử nghiệm ở tần số 10^4 Hz. Tần số tại góc pha 45° đối với màng epoxy chứa Ppy-ANSA giảm dần theo thời gian thử nghiệm và sau 2 tuần mới bắt đầu tăng, chứng tỏ diện tích tiếp xúc với môi trường xâm thực không thay đổi, màng không bị bong rộp.



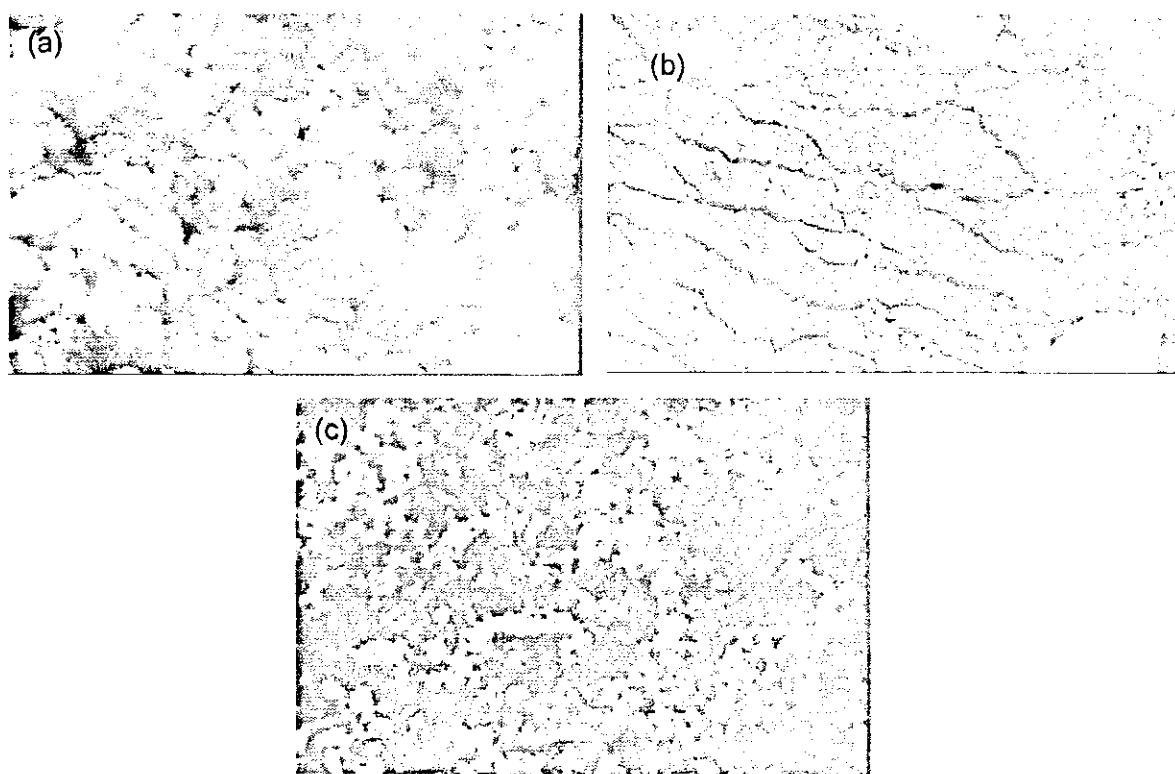
Hình 3: Sự biến thiên của tần số tại góc pha 45° theo thời gian thử nghiệm trong dung dịch NaCl 0,1 M của thép phủ màng epoxy (o), epoxy chứa 3% Ppy (x) và epoxy chứa 3% Ppy-ANSA (#)

Các kết quả đo tổng trở điện hóa cho thấy khi đưa một lượng nhỏ Ppy-ANSA (3%) vào màng epoxy, khả năng bảo vệ kim loại tại vị trí khuyết tật được cải thiện, nhờ làm dịch chuyển giá trị thế ăn mòn về vùng thụ động và gia tăng bám dính của màng với bề mặt kim loại.

Hình 4 trình bày ảnh SEM chụp tại khuyết tật sau 2 tuần thử nghiệm trong dung dịch NaCl 0,1 M.

Quan sát ảnh SEM ta thấy rõ tại khuyết tật của màng epoxy có lớp sản phẩm ăn mòn xốp và có dạng tinh thể. Mẫu epoxy chứa Ppy có lớp

màng dày đặc hơn với cấu trúc vô định hình. Tuy nhiên, sau 2 tuần thử nghiệm lớp màng này đã bị nứt gãy. Với mẫu epoxy chứa Ppy lai tạp với ANSA, ta thấy có sản phẩm vô định hình không đồng đều trên bề mặt mịn, chứng tỏ lớp màng tạo thành bên dưới rất mỏng và chắc. Các kết quả quan sát SEM phù hợp với các kết quả đo tổng trở điện hóa. Thực tế, quan sát bằng mắt thường ta thấy tại khuyết tật lớp gỉ màu vàng nâu đã lan rộng xung quanh lỗ khoan trong khi đó lớp gỉ vàng có rất ít ở mẫu có Ppy và Ppy-ANSA, trong lỗ khoan chủ yếu là lớp oxit sắt màu đen.



Hình 4: Ảnh SEM chụp tại điểm khuyết tật của mẫu thép sau 14 ngày thử nghiệm trong dung dịch NaCl 0,1 M của mẫu epoxy (a), epoxy chứa 3% Ppy (b) và epoxy chứa 3% Ppy-ANSA

Các kết quả nghiên cứu cho thấy sự có mặt của polypyrrol trong màng epoxy có khả năng ức chế ăn mòn thép tại các khuyết tật. Mức độ ức chế ăn mòn này do khả năng tự sửa chữa của polypyrrol tạo nên sự dịch chuyển thế ăn mòn về phía anốt và hình thành lớp màng oxit ổn định tại bề mặt tiếp xúc màng/kim loại. Khi có mặt ANSA trong Ppy, khả năng ức chế ăn mòn được

gia tăng hơn, màng sơn bám dính tốt hơn trên bề mặt kim loại. Điều này chứng tỏ vai trò của ANSA ở tại bề mặt tiếp xúc màng/kim loại. Khi xảy ra phản ứng ăn mòn, phản ứng khử của Ppy kèm theo quá trình giải thoát ANSA, vì vậy chính sự có mặt của ANSA đã làm gia tăng khả năng ức chế ăn mòn thép.

IV - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn thép của lớp phủ epoxy có chứa 3% polypyrrol và polypyrrol lai tạp với axit amino naphthalen sulfonic trong môi trường NaCl 0,1 M bằng phương pháp tổng trở điện hóa và phân tích SEM với màng có khuyết tật. Các kết quả nghiên cứu cho thấy sự có mặt của Ppy lai tạp với ANSA ức chế phản ứng ăn mòn nhờ khả năng tự sửa chữa tại vị trí khuyết tật của màng. Ngoài ra, khả năng bám dính của màng cũng được cải thiện.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin chân thành cảm ơn chương trình nghiên cứu cơ bản của Nhà nước đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện công trình nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. W. DeBerry. J. Electrochem. Soc., 132, 1022 (1985).
2. G. Mengoli, M. T. Munari, P. Bianco, M. M. Musiani. J. Appl. Polym. Sci., 26, 4247 (1981).
3. Nguyễn Thị Lê Hiền, Trịnh Anh Trúc, Vũ Kế Oánh, Nguyễn Đăng Đức. Tạp chí Hóa học, T. 45, Tr. 57 (2007).
4. V. J. Gelling, M. M. Wiest, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, G. G. Wallace. Prog. Org. Coat., 43, 149 (2001).
5. A. J. Dominis, G. M. Spinks, G. G. Wallace. Prog. Org. Coat., 48, 43 (2003).
6. J. I. Iribarren, F. Cadena, F. Liesa. Prog. Org. Coat., 52, 151 (2005).
7. C. Ocampo, E. Armelin, F. Liesa, C. Alem. lan, X. Ramis, J. I. Iribarren. Prog. Org. Coat., 53, 217 (2005).
8. J. R. Scully. J. Electrochem. Soc., 136 (4), 979 (1989).
9. M. Kendig, J. Acully. Corrosion, 46, 22 (1990).